

Nur für den Dienstgebrauch

000456

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 1292

Ein exaktes Schnellverfahren zur Bestimmung von Blei
in Kraftstoffen

I. Morghen

Verfaßt bei

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V.

Institut für Betriebstoffforschung

Berlin-Adlershof

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen
über Luftfahrtforschung des Generalfliegermeisters (ZWB)
Berlin-Adlershof

000457

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb dieses Dienstgebrauchs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen.

Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen.

Der Bericht ist unter Stahleblechverschluß

mit Patentschloß zu halten.

000458

**Ein exaktes Schnellverfahren zur Bestimmung
von Blei in Kraftstoffen.**

Übersicht: Es wird ein genaues Verfahren angegeben, um den Bleigehalt von Flugkraftstoffen in ungefähr 30 Minuten zu bestimmen. Die benötigte Kraftstoffmenge beträgt 2 ccm.

- Gliederung:**
- I. Einleitung.
 - II. Grundsätzliches zu den für die vorliegende Bleibestimmung verwendeten Reaktionen.
 - III. Die praktische Durchführung der Analyse.
 - 1. Herstellung der Titerlösung.
 - 2. Analyse.
 - 3. Belegzahlen.
 - IV. Zusammenfassung.
 - V. Schrifttum.

Der Bericht umfaßt:

- 14 Seiten mit
- 1 Abbildung und
- 2 Zahlentafeln

Institut für Betriebstofforschung
der
Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.

Der Bearbeiter:

I. Morghen

Berlin-Adlershof, den 14.10.40

BSf 210/3

I. Einleitung. =====

Von den vielen vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden von Blei in Kraftstoffen konnte sich bisher nur die Chromat- 1) und Sulfatmethode 2) allgemein einführen. Diese Verfahren sind sehr zeitraubend. Bei der Häufigkeit, mit der Bleibestimmungen zu Kontrollzwecken durchgeführt werden müssen, ist es notwendig, über eine Methode zu verfügen, welche in bedeutend kürzerer Zeit Werte liefert und an Genauigkeit bzw. Eindeutigkeit den genannten Verfahren nicht nachsteht. Im folgenden wird eine Bleibestimmungsmethode angegeben, welche nach den bisherigen Erfahrungen mit verbleiten Kraftstoffen den erwähnten Anforderungen gerecht wird.

II. Grundsätzliches zu den für die vorliegende Bleibestimmung verwendeten Reaktionen. =====

Die Methode zerfällt in zwei Stufen: Überführung des homöopolaren (4-bindigen) Bleitetraäthyls in eine wasserlösliche genügend ionisierbare Bleiverbindung und maßanalytische Bestimmung derselben über eine Komplexverbindung.

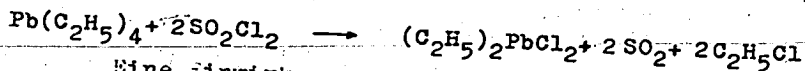
Herstellung der wässrigen Bleilösung:

Die üblichen Methoden, das Blei aus dem Kraftstoff in Form eines Blei(2)salzes in eine wässrige Lösung überzuführen, sind zu zeitraubend. Da wie bekannt die Mono- und Dichloralkylverbindungen des Bleies in Wasser löslich sind³⁾, wurde versucht durch ein mildes Chlorierungsmittel, z.B. Sulfurylchlorid, welches auf den Kraftstoff noch nicht zu stark unter Bildung von harzartigen benzinunlöslichen Stoffen einwirkt, das Bleitetraäthyl in das Dichloräthylblei überzuführen.

3) G. Grüttner u. J. Krause³⁾ erhielten beim Einleiten von Chlor bei -70° und -10°C in mit Essigester verdünntem Bleitetraäthyl Monochlortriäthyl- und Dichlordiäthylblei. Sie beschreiben sie als alkohol- u. wasserlösliche Stoffe von saurem Charakter, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Fügt man zu einem Bleibenzin Sulfurylchlorid, so erhält man beim Erwärmen einen flockigen weißen Niederschlag, der in Petroläther und Benzin (Normalbenzin) praktisch unlöslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Zur flüchtigen Orientierung wurde der Niederschlag einmal aus Alkohol-Petroläther umkristallisiert und von den erhaltenen seidenglänzenden Nadeln die Halogenbestimmung nach Carius und die Bleibestimmung nach der später angegebenen Dithizon-Methode gemacht. Die erhaltenen Werte ⁺) stimmen gut mit den für $(C_2H_5)_2PbCl_2$ berechneten überein.

Die Reaktion verläuft demnach rein schematisch etwa so:



Eine Einwirkung von SO_2 auf das BTÄ (Bildung von äthansulfinsaurem Blei und Diäthylsulfon) konnte praktisch nicht beobachtet werden. Bei längerer Einwirkung von Sulfurylchlorid in der Wärme bildet sich etwas Bleichlorid ⁺⁺⁾. Das in geringen Mengen vorhandene $Pb_2(C_2H_5)_6$ dürfte ebenfalls in Dichlordiäthylblei übergeführt werden. Näher wurde auf den Reaktionsverlauf nicht eingegangen. Wesentlich für die Bestimmung ist ja nur, daß das Bleitetraäthyl des verbleiten Kraftstoffes praktisch quantitativ in eine Blei(2)-Ionen gebende Form übergeführt wird. Wesentlich ist weiter, daß die erhaltene Bleimenge unabhängig ist von der Art des Kraftstoffes und seines Bleigehaltes. Fehler können hier prinzipiell u. a. auftreten durch die Löslichkeit des Bleiniederschlages im Kraftstoff und durch Verzögerung bzw. Beeinflussung des Ausfallens desselben durch den Kraftstoff oder durch höhermolekulare ungesättigte Stoffe, wie sie z. T. auch durch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf bestimmte Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen können. (Bildung von übersättigten Lösungen oder kolloidalen bzw. fein-

⁺) Chlor: gef. 21,19% Cl; ber. für $(C_2H_5)_2PbCl_2$ 21,1% Cl
Blei: Verbrauch: 6,80, 6,85 ml Titerlösung; ber. 6,80ml
(Der Titer der Dithizonlösung wurde mit einer Bleiacetatlösung von kontrolliertem Bleigehalt bestimmt).

⁺⁺⁾ Die Bildung von Bleichlorid hängt auch von der Art des Kraftstoffes und des gewählten Verdünnungsmittels ab.

kristallinen Niederschlägen, welche durch die Poren des Filters gerissen werden können). Bei dem später angegebenen Analysengang wurden die Füllungsbedingungen so gewählt, daß die zwei eben genannten wesentlichen Punkte praktisch erfüllt werden und daß ein und dieselbe Füllungsart für möglichst alle vorkommenden Kraftstoffe (Naturbenzine, Isoparaffine, Hydrierbenzine usw.) anwendbar ist. Nur bei Kraftstoffen über 40% Benzolzusatz muß dieser durch Zusatz eines paraffinischen Naturbenzines herabgesetzt werden. *)

Die Kraftstoffe dürfen keinen Alkohol und kein ungelöstes Wasser enthalten. Letztere Bedingung muß ja jeder Kraftstoff von vornherein erfüllen.

Bestimmung des Bleigehaltes der wässrigen Lösung:

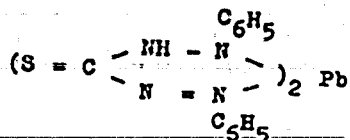
Von den gegebenen Möglichkeiten wurde das von H. Fischer ⁴⁾ zur Bestimmung von Blei und einer Anzahl anderer Metalle ausgearbeitete Dithizonverfahren ⁺⁺ herangezogen und, da es sich für vorliegenden Zweck zu unständig und außerdem nicht übermäßig genau (nach H. Fischer 1. bis 5% Fehlergrenze), erwiesen hat, abgeändert.

H. Fischer gibt an, daß Diphenylthiocarbazon mit schwachalkalischen Bleilösungen ein innerkomplexes Blei-

+) Auf sehr stark ungesättigte bzw. leicht verharzende Crackbenzine (mindere Autobenzine) könnte das Sulfurylchlorid evtl. so stark einwirken, daß unlösliche harzartige Stoffe (Dehydrierung durch Chlor) ausfallen, wodurch das spätere Auflösen der gebildeten Bleiverbindung z.T. verhindert werden könnte. Diesen Übelstand kann man dadurch weitgehend vermeiden, daß man dem Crackbenzin reines Chloroform in größerer Menge zusetzt. Man muß dann für genaue Analysen die erhaltenen Werte auf eine ebenfalls mit Chloroform durchgeführte Testbestimmung beziehen, da je nach der Menge des zugesetzten Chloroforms sich schon eine etwas erhöhte Löslichkeit der gebildeten Bleiverbindung im Chloroform-Kraftstoffgemisch praktisch bemerkbar machen kann. Bei starker Verdünnung mit Chloroform ist auch die Menge des zuzusetzenden Sulfurylchlorids zu erhöhen und naturgemäß zu berücksichtigen, daß sich eine Löslichkeit der Bleiverbindung bei geringem Bleigehalt prozentual stärker auswirkt.

Bei den später angeführten Belegzahlen wurden zwei Crackbenzine einmal nach der normalen Methode und einmal als Beispiel nach der oben angeg. Abänderung untersucht. ⁺⁺) Dithizon ist die Abkürzung für Diphenylthiocarbazon, welches von E. Fischer ⁵⁾ zuerst dargestellt wurde. E. Fischer wies auch bereits auf die Farbigkeit einiger Dithiozonate hin.

dithizonat gibt, welches sich von der "Ketoform" des Dithizons ableitet, also auf ein Pb(2)ion 2 Mole Diphenylthiocarbazon kommen:



Die tautomere Isoform des Dithizons würde für 1 Mol Blei(2)salz 1 Mol Dithizon benötigen.

Das Bleidithizonat eines rein anorganischen Blei(2)salzes ist in Tetrachlorkohlenstoff mit ziegelroter (erdbeerroter) Farbe löslich. Das mit Sulfurylchlorid aus Bleitetraäthyl erhaltene (zweibindige) Blei(2)ion gibt mit Dithizon eine orangerote Verbindung, die in Tetrachlorkohlenstoff bedeutend leichter löslich ist als die ziegelrote Dithizon-Verbindung des null-bindigen Blei(2)iones. Sie benötigt zu ihrer Bildung dasselbe Äquivalent Dithizon wie die ziegelrote Bleiverbindung.

Ohne auf die von H. Fischer u.a. angegebenen Bleibestimmungsmethoden mit Dithizon näher einzugehen (es handelt sich durchwegs um "Extraktionsverfahren"), die eine Bestimmung von Bleimengen zwischen 6 bis 120 µ Blei erlauben, wird gleich das für vorliegenden Zweck geeignetere Verfahren angegeben: +)

Einer wässrigen, schwach alkalischen Bleilösung wird eine gestellte Dithizon-Tetrachlorkohlenstofflösung unter wiederholtem Schütteln solange zugefügt, bis die anfangs vollkommen farblose, klare wässrige Lösung einen gelblichen Farbton von verbleibendem überschüssigen Alkalidithizonat erhält.

Die Genauigkeit der Bestimmung ist u.a. zwangsläufig umso größer je geringer der subjektiv zu erfassen-

+ Es ist natürlich prinzipiell für alle farblosen Bleilösungen geeignet, deren Bleigehalt nicht zu gering ist. Das Dithizon kann dann auch in einem Tetra-Chloroformgemisch gelöst werden, in dem das Bleidithizonat leichter löslich ist (allerdings auch das Dithizon).

de Dithizon-Überschuß zu sein braucht (die Menge der wässerigen Bleilösung muß also möglichst gering sein), je größer die zu bestimmende Bleimenge und je konzentrierter die Dithizonlösung ist. Dann ist die Genauigkeit weiter umso größer, je geringer die Löslichkeit des Dithizons u. je größer die des Pb-Dithizonates in dem entsprechenden Lösungsmittel ist (z.B. Tetrachlorkohlenstoff). (Bei exakter Durchführung der Bestimmung müßte das Verteilungsgleichgewicht zwischen der alkalischen Alkalidithizonatlösung und Tetrachlorkohlenstoff-Bleidithizonat berücksichtigt werden. Für den gegebenen Zweck ist dies jedoch hin-fällig.)

Bei der hier gewählten praktischen Durchführung der Titration ist die Genauigkeit $\pm 0,25\%$. Die verwendete Titerlösung ist $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ molar. Die Menge der Bleilösung beträgt 2,75 ml bei einem Gehalt von $\approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol (0,84 mg) Blei (als Dichlordiäthylblei gerechnet).

Zur Vermeidung einer Emulsionsbildung beim Schütteln, zum Zerstören von Spuren verbleibenden Chlors und als Antioxydans ⁺) wird Natriumthiosulfat zugesetzt. Seignettesalz wird zugefügt, um evtl. gebildetes Bleichlorid oder -sulfat leichter zu lösen. (Das so erhaltene Bleikomplexsalz ist genügend ionogen, um mit Dithizon praktisch quantitativ zu reagieren). Kaliumcyanid ⁺⁺) wird zugegeben, um durch Bildung stabiler Komplexe störende Reaktionen anderer Metalle (ausser Sn, Bi und Tl) zu verhindern.

III. Die praktische Durchführung der Analyse.

=====

1) Herstellung der Titerlösung.

600 ccm auf ca. 40°C erwärmter Tetrachlorkohlenstoff ⁺⁺⁺) wird in einem 750 ccm Scheidetrichter mit einem

⁺) H. Fischer l.c. empfiehlt Natriumthiosulfat als Reduktionsmittel.

⁺⁺) s.a. H. Fischer l.c.

⁺⁺⁺) Man kann auch ein Lösungsmittel nehmen, in dem das Dithizon leichter löslich ist (z.B. Chloroform), von dem man dann natürlich weniger braucht. Die verwendeten Lösungsmittel müssen reinst (zur Anal.) sein.

größeren Überschuss an pulverisiertem Dithizon (ungefähr 0,5 g) 15 Min. kräftig geschüttelt und in einen 1 Ltr.-Scheidetrichter vom Ungelösten rasch +) filtriert. Die dunkelgrüne Tetrachlorkohlenstofflösung wird mit ungefähr 300 ccm 0,25%igen Ammoniak überschichtet und kurz (ca. 3 bis 5 Min.) geschüttelt, wobei das Dithizon zum Großteil in die wässrige Schicht übergeht. Nach kurzem Absitzenlassen wird die schmutzig-braungrüne Tetralösung, welche die Verunreinigungen (Oxydationsprodukte) des käuflichen Dithizons enthält, abgelassen und nachdem die wässrige Lösung noch kurz mit ungefähr 30 ccm Tetra einmal ausgespült wurde, mit 750 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet, das Dithizon aus der ammoniakalischen Lösung durch Zugabe von 100 ccm 10%iger Schwefelsäure freigemacht und durch starkes Schütteln im Tetra aufgenommen. Die wässrige farblose Schicht wird nun mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe oder eines zweiten Scheidetrichters möglichst entfernt, die Tetralösung neuerdings mit 200 bis 300 ccm 2%iger Schwefelsäure geschüttelt, die wässrige Lösung wieder entfernt und schließlich die Dithizonlösung noch dreimal mit je 200 bis 300 ccm destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Nach dem letzten Ausschütteln mit Wasser wird die Tetralösung nach gutem Absitzenlassen gleich in einen trockenen Scheidetrichter abgelassen, mit etwas frisch-geglühtem Natriumsulfat kräftig 10 Minuten geschüttelt und dann rasch filtriert. Von der so erhaltenen Dithizonlösung wird nach dem in folgendem beschriebenen Verfahren mit einer Bleilösung bekannten Bleigehaltes, die man sich am besten aus einem benzol- und homologefreien gesättigten paraffinischen Bleibenzin - dessen Bleigehalt nach einem der üblichen Verfahren genauest bestimmt wurde, herstellt, der ungefähre Wirkungswert bestimmt. Die Dithizonlösung wird nun mit soviel Tetra verdünnt, daß 0,5 ccm eines Bleibenzins von 0,10 Vol.-% Bleigehalt ungefähr 9 bis 10 ccm Titerlösung entsprechen. Die

+) Dithizon und seine Salze (letztere meistens noch bedeutend mehr) sind licht- und sauerstoffempfindlich.

Lösung wird dann in eine dunkelbraune 1 1/2 Literflasche (reicht für ungefähr 100 Bestimmungen) gefüllt, das Heberrohr eingetaucht, 1%ige Schwefelsäure vorsichtig über die Tetralösung geschichtet und dann luftdicht verschlossen und paraffiniert (s.a. Abb.). Das Heberrohr wird durch Ansaugen gefüllt und die Bürette mit Hilfe eines Korkens angeschlossen und ebenfalls paraffiniert. Durch die Bürette wird nun mit Stickstoff die Luft aus dem Apparat gespült, eine Niederdruckwaschflasche mit Pyrogallollösung oder sonst einem Sauerstoffabsorptionsmittel angeschlossen und der Bürettenhahn ⁺) geschlossen. Das Heberrohr wird schwarz lackiert oder sonst irgendwie vor Licht geschützt. Über die braune Flasche wird noch zur Sicherheit ein schwarzes Tuch gelegt. Am besten wird jetzt die Titerlösung 8 bis 10 Tage stehen gelassen, da manchmal in dieser Zeit noch geringe Titeränderungen auftreten können. (Falls dies nicht möglich ist, sollte der Titer anfangs nachkontrolliert werden). Der Titer der Lösung wird dann mit einer frisch hergestellten Bleilösung genau bestimmt. Die Titriervorrichtung (Vorratslösung mit Bürette) sollte an einem kühlen, nicht zu hellen Ort gestellt werden. (Die Titrierlösung in der vor Licht ungeschützten Bürette ändert dann auch im Verlaufe eines Tages ihren Titer kaum).

2. Analyse:

2,00 ccm des verbleiten Kraftstoffes werden in einen trockenen Siedekolben (s. Abb.) mittels einer genauen Pipette eingefüllt und mit 3,0 ccm einer Mischung von 1 Teil Chloroform ⁺⁺) und 2 Teilen eines paraffinischen Naturbenzines

⁺) Bürettenhahn u. Heberrohrhahn sind mit einer tetrafesten Schmiere zu versehen, z.B. nach Kapsenberg: "Man verreibt 25 bis 30g Dextrinum puriss. in einer Porzellanschale mit 35ccm konz. Glyzerin, indem man das letztere allmählich zufügt, Man erwärmt kräftig unter Umrühren mit einem Glasstab über der Flamme. Es bildet sich eine durchsichtige honigartige Flüssigkeit, die man zweimal kurz bis zum kräftigen Schäumen, zum Aufkochen bringt. Man hebt die fertige noch heiße Schmiere in einer Flasche mit Glasstopfen unter Luftabschluß auf, weil sie hygroskopisch ist."

⁺⁺) Das käufliche Chloroform ist durch Schütteln mit CaCl_2 alkoholfrei zu machen.

verdünnt. Nach dem Zufügen von 1 ccm Sulfurylchlorid +) wird der Kolben mit dem Steigrohr versehen und 2½ Minuten über einer kleinen Flamme zum Sieden erhitzt, ++) 1 Minute im fließenden Wasser abgekühlt, abermals - jetzt 1 Minute - erhitzt und abgekühlt und dann die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert. (Nicht volles Wasserstrahlvakuum nehmen). +++)) Das Kölbchen mit Filterröhrchen wird noch dreimal mit je 2 bis 3 ccm Petroläther gut ausgewaschen (die Waschflüssigkeit ist jedesmal durch das Glasfilter abzusaugen). Das Kölbchen wird jetzt kurz trocken gesaugt (ebenefalls durch das Glasfilter), mit 3 ccm einer wässerigen Lösung, die 0,1% Ammoniak, 0,5% Seignettesalz und 0,5% Natriumthiosulfat enthält, der Niederschlag g e l ö s t und die Lösung vorsichtig in einen 10,00 ccm Meßkolben (s. Abb.) abgesaugt. Das Kölbchen wird noch dreimal mit ungefähr je 2 ccm der Lösung ausgespült; die Lösung jedesmal durch das Filter gesaugt, und das Filtrat im Meßkolben schließlich

- +)) Sulfurylchlorid nimmt begierig aus der Luft Wasser auf und wird schließlich zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoff verseift. Die sich bildende Schwefelsäure kann den Kraftstoff und die Bleiverbindung angreifen. Das Sulfurylchlorid muß daher in einem gut verschlossenen Gefäß über schwach geglühtem Bariumchlorid aufbewahrt und öfter durchgeschüttelt werden. Der Stopfen ist trocken zu halten und die Flasche nach Gebrauch sofort zu schließen. Das Abmessen des 1 ccm hat mit einer Pipette, ohne das abgesetzte BaCl_2 aufzurühren, mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe zu erfolgen.
- ++) Das Kölbchen wird zu diesem Zweck auf eine Asbestplatte mit einer 20 bis 25 mm weiten Öffnung, die mit einem nach unten durchgebogenen Drahtnetz versehen ist, gesetzt. Die Flüssigkeit soll schwach, aber wirklich sieden; man darf sich durch die gleichzeitig erfolgende Gasbildung (SO_2) nicht irreführen lassen.
- +++)) Der Gummistopfen des Filterröhrchens wird nur lose auf die (geneigte) Saugflasche, die mit einem Gummistopfen mit weiter Bohrung versehen ist, gesetzt. Wird das Filter mit der Zeit durch die im Kraftstoff vorhandenen Schwebeteilchen oder aus einem anderen Grunde verstopft, so muß das Filter mit warmer Chromschwefelsäure gereinigt und dann sehr gut mit Wasser ausgewaschen werden. Nach ungefähr 100 Bestimmungen muß das Siedekölbchen erneuert werden.

bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. 2,50 ccm dieser Lösung kommen in ein Schüttelgefäß (s. Abb.) und werden nun nach Zusatz von 0,25 ccm einer 2,5 bis 5-fachen wässrigen Cyankalilösung titriert.

Die Titration wird so durchgeführt: Der Bleilösung wird soviel Titerlösung zugefügt als die untere Grenze des zu erwartenden Bleigehaltes beträgt, 1 Minute geschüttelt (die überstehende wässrige Schicht muß vollkommen wasserklar werden) und nun durch Zugabe von 0,2 oder 1 ccm der Titerlösung so lange unter jedesmaligem Schütteln (jetzt je 15 sec.) titriert, bis die früher farblose Schicht eine gelbe oder braune Färbung angenommen hat. Zur genauen Bestimmung wird jetzt zu neuen 2 ccm der Probe gleich soviel Titerlösung zugesetzt als beim Vorversuch noch keine Färbung wahrzunehmen war und jetzt von 0,05 zu 0,05 ccm titriert bis Umschlag ⁺⁾ eintritt. Bei einiger Übung kann man aus dem Vorversuch den Wert so abschätzen, daß die eigentliche Bestimmung sehr rasch durchzuführen ist. Bei Kenntnis des ungefähren Bleigehaltes erübrigt sich der Vorversuch,

Berechnung:

Bei der Titerstellung verbrauchten 0,50 ccm Bleibenzin (2,00 ccm Kraftstoff, davon 1/4) mit einem bekannten Gehalt von a Vol. % Bleitetraäthyl x ccm Dithizonlösung.

Ist der Verbrauch bei der Analyse y ccm Dithizonlösung, so ergibt sich der Bleigehalt in Vol. %:

$$\text{Bleitetraäthyl} = y \cdot \frac{a}{x} \text{ ccm/100ccm}$$

3. Belegzahlen.

In Zahlentafel 1 sind die Analysenwerte von 18 verschiedenen Kraftstoffen, die mit einer bestimmten Menge "1-T-Fluid" versetzt wurden, zusammengestellt. Eine so große Zahl von Kraftstoffen wurde gewählt, um zu zeigen, inwieweit bei der Fällung des Bleies mit Sulfurylchlorid

⁺⁾ Als Umschlagspunkt ist am besten der zu nehmen, wo gerade eine Gelbfärbung wahrzunehmen ist. Zur Kontrolle immer mit 0,1 ccm Dithizonlösung übertitrieren. Die Lösung muß dann eindeutig braun werden.

durch die Gegenwart verschiedener Kohlenwasserstoffe eine Beeinträchtigung der Genauigkeit der Analyse eintreten kann. (Beeinflussung des Reaktionsablaufes, der Löslichkeit des Niederschlages usw.)

Von den angegebenen Kraftstoffen wurde jeweils nur eine Bestimmung durchgeführt; es handelt sich also nicht um Mittelwerte. Zur Probenahme wurden gewöhnliche geeichte Pipetten mit zwei Marken genommen. Die Kraftstoff-Fluidgemische sind durch Zugabe von je 20 ccm eines 1,2 V.-% bleiteträthylhaltigen Normalbenzines zu 180 ccm Kraftstoff hergestellt worden.

Zur Titerstellung bzw. im vorliegenden Falle als Bezugskraftstoff wurde das rumänische Destillationsbenzin (Nr.1) genommen. Ebenso könnte man das U.S.A.-Destillationsbenzin (Nr.2) nehmen. Der Verbrauch an Dithizonlösung für 0,5 ccm des verbleiten Bezugskraftstoffes betrug 12,0 ccm. Titriert wurde von 0,05 zu 0,05 ccm.

In Zahlentafel 2 sind nochmals die Crackbenzine (Nr.3 und Nr.4) aufgeführt. Die Bleiwerte wurden im Sinne der Fußnote von S. 4 bestimmt. Statt 3 ccm des Benzin-Chloroformgemisches wurden 2 ccm reines Chloroform zugesetzt.

Die Benennung der Kraftstoffe erfolgte entsprechend der Bezeichnung der Lieferfirmen; die hier interessierenden Kennzahlen wurden soweit vorhanden den Zahlentafeln beigelegt.

IV. Zusammenfassung.

=====

Es wird ein Verfahren vorgeschlagen, welches gestattet, in relativ kurzer Zeit bei verbleiten Flugkraftstoffen eindeutige und genaue Werte zu erhalten, die prinzipiell unabhängig sind vom Gehalt des Kraftstoffes an Olefinen, Peroxyden usw.

Für Autokraftstoffe wurde das Verfahren eingehender noch nicht ausprobiert (s. jedoch Beleganalysen Nr. 3 und 4). Die hier in einzelnen Fällen bei minderen Autokraftstoffen vielleicht notwendige geringe Abänderung des Verfahrens wird angegeben.

Schrifttum.

=====

- 1) G. Edgar und G. Calingaert, Ind. eng. Chem. Anal. Ed. 1, 221/222; (1929)
- 2) W. Ulrich, Öl und Kohle, 14, 131; (1938)
- 3) G. Grüttner und E. Krause, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1426; (1916)
- 4) H. Fischer, Angew. Chemie 50, 919; (1937) daselbst Literaturangaben
- 5) E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 118; (1878), Ann. 212, 316; (1882)

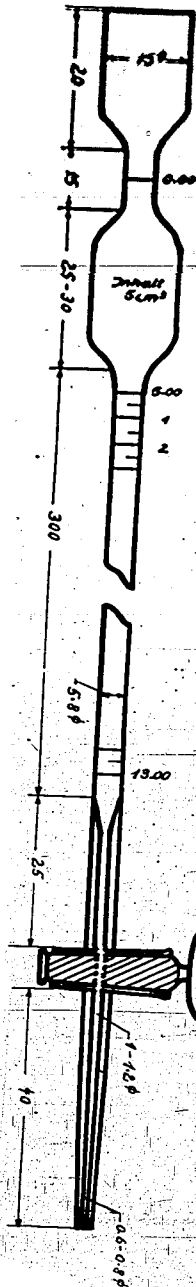
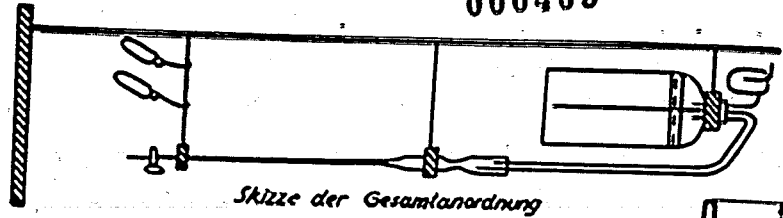
Zahlentafel 1

Nr.	Art des Kraftstoffes	Gehalten	Gefunden	D ₂₀	n _D ₂₀	J.-Z.	Arom.+	Naphthene
		Vol.-% BTA	Vol.-% BTA				Unge- s. v.H.	v.H.
1	Rumän. Destillations- benzin		0,1200	0,7266	1,4074	2,3	10,1	37,1
2	USA-Destillations-Bi		0,1205	0,7269	1,4066	0,6	7,0	51,8
3	Russ. Crackbenzin		0,1205	0,7292	1,4100	82,2	26,3	25,6
4	Autobenzin DVL		0,1205	0,7640	1,4290	31,9	-	-
5	Braunkohlen-Schwel-Bi		0,1190	0,7153	1,4033	1,5	10,4	29,8
6	" Hydrierbenzin		0,1200	0,7156	1,4020	1	6,8	-
7	Steinkohlen-Bi (Mittelöl)		0,1195	0,7334	1,4096	4,9	12	49,3
8	" Hydrierbenzin		0,1200	0,8107	1,4582	5,2	64,0	-
9	Fischerbenzin	0,120	0,1200	0,6786	1,3830	0,5	-	-
0	Alkylatbenzin		0,1195	0,6997	1,3960	1,4	7,3	0
1	Iso-Octan (techn.)		0,1200	-	-	-	-	-
2	70% Iso-Octan		0,1200	-	-	-	-	-
3	30% Iso-Dodekan		0,1200	-	-	-	-	-
3	Synth. Aromaten		0,1195	0,8624	1,4908	-	96,1	-
4	Hochleistungskraftstoff		0,1200	0,7900	1,4475	-	-	-
5	"		0,1195	0,7614	1,4294	-	-	-
6	"		0,1200	0,7639	1,4312	-	-	-
7	Rumän. Dest.-Bi (Nr.1) + 20% Benzol		0,1200	-	-	-	-	-
8	Rumän. Dest.-Benzin (Nr.1) + 40% Benzol		0,1190	-	-	-	-	-
9	Rumän. Dest.-Bi (Nr.1 verd. 1:1)	0,060	0,0605	-	-	-	-	-
0	Braunkohlen-Hydrier- Benzin (Nr.6 verd.1:1)		0,0600	-	-	-	-	-
1	Iso-Octan (techn.) (Nr.11 verd. 1:1)		0,0595	-	-	-	-	-

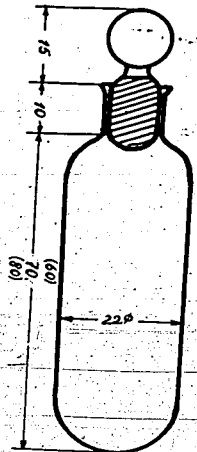
Zahlentafel 2

Nr.	Art d. Kraftstoffes	Gehalt an	Gefunden	D ₂₀	n _D ₂₀	J.-Z.	Arom.+	Naphthene
		Vol.-% BTA	Vol.-% BTA				Unge- s. v.H.	v.H.
1	Rumän. Dest.-Bi		0,1200	0,7266	1,4074	2,3	10,1	37,1
2	Russ. Crack-Bi	0,120	0,1205	0,7292	1,4100	82,2	26,3	14,6
3	Autobenzin DVL		0,1200	0,7640	1,4290	31,9	-	-

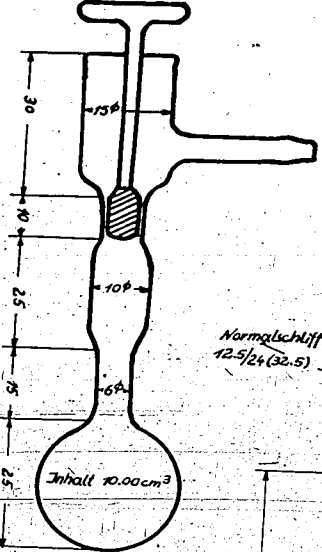
000465



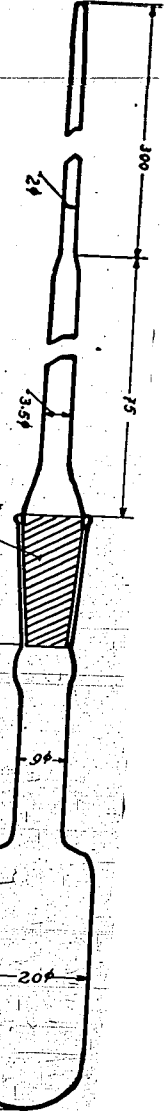
Bürette: Geteilt in 0.05 cm³



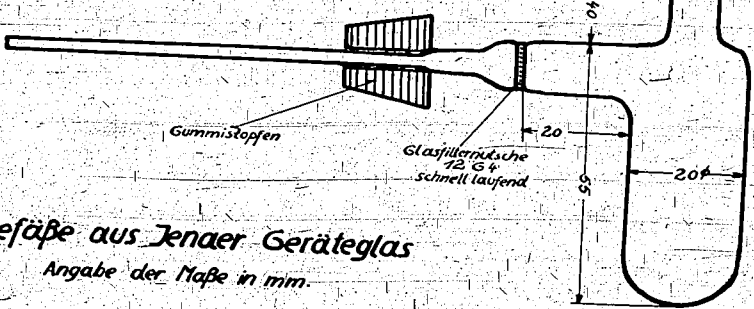
Schüttelgefäß



Absaugkolben



Siedekolben



Gefäße aus Jenaer Geräteglas
Angabe der Maße in mm.